

**Flame-retardant intumescent compositions, for molding, sealing and fireproofing, comprise ethylene-vinyl acetate copolymer, expandable graphite and mineral filler(s)**

**Publication number:** DE10024421

**Publication date:** 2001-11-22

**Inventor:** HOCH MARTIN (DE); JABS GERT (DE); MAUERER OTTO (DE)

**Applicant:** BAYER AG (DE)

**Classification:**

**- international:** *E04F13/08; C08J5/00; C08K3/00; C08K3/04; C08K7/24; C08L23/08; C08L31/04; E04F13/08; C08J5/00; C08K3/00; C08K7/00; C08L23/00; C08L31/00; (IPC1-7): C09D5/18; C08J5/04; C08K3/20; C08K7/24; C09D123/08; C09D133/10; C09D135/06*

**- European:** C08K3/04; C08K7/24

**Application number:** DE20001024421 20000519

**Priority number(s):** DE20001024421 20000519

**Also published as:**



WO0188029 (A1)  
US7087670 (B2)  
US2003125447 (A1)  
EP1287066 (A0)  
CA2409019 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE10024421**

Mixtures comprising the following components are new: (a) a copolymer of ethylene, vinyl acetate and optionally other monomer(s), with a vinyl acetate content of 40-85 wt.%; (b) acidic or neutralized expandable graphite; (c) mineral filler(s); and (d) optional additives.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 24 421 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 24 421.1  
㉔ Anmeldetag: 19. 5. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 22. 11. 2001

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 5/18**  
C 09 D 123/08  
C 09 D 135/06  
C 08 K 7/24  
C 09 D 133/10  
C 08 K 3/20  
C 08 J 5/04

**DE 100 24 421 A 1**

㉑ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:  
Hoch, Martin, Dr., 42657 Solingen, DE; Jabs, Gert,  
Dr., 51519 Odenthal, DE; Mauerer, Otto, Dr., 42799  
Leichlingen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 38 08 275 A1  
DE 37 84 727 T2  
FR 22 65 838 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Flammwidrige intumeszierende Mischungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Mischungen, enthaltend  
a) ein Polymer, herstellbar aus Etylen, Vinylacetat und ge-  
gebenenfalls weiteren Monomeren mit einem Vinylace-  
tatgehalt im Bereich von 40 bis 85 Gew.-%,  
b) mindestens einen expandierbaren Graphit, welcher  
sauer oder neutralisiert sein kann,  
c) mindestens einen mineralischen Füllstoff,  
d) gegebenenfalls weitere Additive,  
ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung  
zur Herstellung von Formkörpern aller Art, sowie flamm-  
widrige intumeszierende Mischungen, enthaltend eine er-  
findungsgemäße Mischung und weiterhin Formkörper,  
enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung.

**DE 100 24 421 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend,

- 5 a) ein Polymer herstellbar aus Ethylen, Vinylacetat und gegebenenfalls weiteren Monomeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 40 bis 85 Gew.-%,
- b) mindestens einen expandierbaren Graphit, welcher sauer oder neutralisiert sein kann,
- c) mindestens einen mineralischen Füllstoff,
- d) gegebenenfalls weitere Additive,

10 ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern aller Art, sowie flammwidrige intumeszierende Mischungen enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung und weiterhin Formkörper enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung.

[0002] Unter flammwidrigen intumeszierenden Mischungen werden schäumende, flammwidrige Mischungen verstanden, also Mischungen, die unter Einwirkung von Feuer in einem bestimmten Ausmaß aufschäumen und flammwidrige Eigenschaften besitzen.

[0003] Solche Mischungen können zum Beispiel in Bauwerksfugen und Kabeldurchbrüchen, Hohlräumen, Löchern, Übergängen und Verbindungen von Gebäudewänden oder brandschutztechnischen Bauteilen wie Verkleidungen eingesetzt werden, um im Brandfall die Weiterleitung des Feuers, der Brandgase und des Rauches zu verhindern. Bauteile aus solchen Mischungen dienen daher dem vorbeugenden Brandschutz.

[0004] Das Blähverhalten solcher Compounds im Brandfalle kann besonders auch zum Form- oder Funktionserhalt von z. B. Deckenverkleidungen und Wandverkleidungen beitragen, weil die Bauteile durch sich aufblähende Profile und Dichtungsstücke zusammengepresst werden.

[0005] Solche Mischungen müssen weitere Eigenschaften aufweisen, z. B. Wasserbeständigkeit. Daher sind übliche Flammschutzstoffe wie wasserlösliche Polyphosphate meist unerwünscht. Das Ausmaß des Aufschäumens muss auch über sehr lange Lagerzeiten unverändert bleiben.

[0006] Es ist aus JP-B-95068362 bekannt, Blähgraphit als flammwidriger Bestandteil in Mischungen von vulkanisiertem Acrylatkautschuk einzusetzen. JP-B2-95103948 beschreibt Acrylatkautschukvulkanisate mit Blähgraphit zur Fertigung von flammwidrigen Schläuchen.

30 [0007] In JP-A-10036572 werden Blähgraphit-Kautschukmischungen auf Basis Polychloropren mit maximal 30 phr (per hundred rubber) Blähgraphit und damit zu geringen Anteilen dieses Füllstoffes beschrieben. Außerdem ist heute die Verwendung halogenhaltiger Komponenten nicht mehr erwünscht.

[0008] JP-A-09176579 beschreibt Mischungen mit EVA (10-50% VA) oder m-PE mit Phosphor und Blähgraphit und mineralischem Füller für Klebebänder um Rohre durch Wanddurchbrüche. Es wird immer roter Phosphor eingesetzt. Die Verarbeitung von rotem Phosphor ist jedoch schwierig. Außerdem kann roter Phosphor auch nach der Verarbeitung weiterreagieren.

[0009] Die dieser Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, eine phosphorfreie, insbesondere von rotem Phosphor freie, Mischung, zu finden, welche die erforderlichen Brandschutztests besteht, ein ausreichendes Blähverhalten besitzt, wasserfest ist und eine einfache Formgebung z. B. über Extrusion, Kalandrierung, Pressformung usw. erlaubt.

40 [0010] Weiterhin sollen die herstellbaren Formkörper über eine ausreichende Dimensionsstabilität verfügen, jedoch noch in einem gewissen Maße verformbar sein, um beim Bau bzw. Montage noch eine Anpassung an die schützenden Untergründe oder ein Einpassen in die Bauteil- oder Bauwerksfugen zu erlauben.

[0011] Weiterhin war es Aufgabe, keine weiteren Vulkanisations- oder Reifezeiten einhalten zu müssen, sondern den Artikel sofort nach der Formgebung verwenden zu können. Somit war eine weitere Aufgabe die Bereitstellung von nicht vulkanisierten Mischungen, die über eine ausreichende Formstabilität verfügen und noch vom Anwender in gewissem Ausmaß verformbar sind.

[0012] Es war außerdem der Wunsch, möglichst halogenfreie Einsatzstoffe für die Herstellung solcher Mischungen zu verwenden.

50 [0013] Die gestellten Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung einer Mischungen enthaltend,

- a) ein Polymer herstellbar aus Ethylen, Vinylacetat und gegebenenfalls weiteren Monomeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 40 bis 85 Gew.-%,
- b) mindestens einen expandierbaren Graphit, welcher sauer oder neutralisiert sein kann,
- c) mindestens einen mineralischen Füllstoff,
- 55 d) gegebenenfalls weitere Additive.

[0014] Bevorzugt werden Ethylen-Vinylacetat-Copolymere als Polymer a) eingesetzt.

[0015] Die Herstellung der Polymere a) kann über herkömmliche Methoden, wie z. B. über radikalische Copolymerisation in Lösung, Emulsion oder Masse erfolgen.

60 [0016] Der Gehalt an einpolymerisiertem Vinylacetat sollte vorteilhaft im Bereich von 50 bis 85 Gew.-% liegen, wobei auch Mischungen dieser Polymere mit unterschiedlichem Vinylacetatgehalt eingesetzt werden können.

[0017] Weiterhin können anstelle oder zusätzlich zu Ethylen-Vinylacetat-Polymeren, die gegebenenfalls weitere Co-Monomere enthalten können, auch Ethylen-Methylacrylat-Polymere, die gegebenenfalls ebenfalls weitere Co-Monomere enthalten können, verwendet werden.

65 [0018] Zur Erzielung einer hohen Flammwidrigkeit sollte vorteilhaft ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer oder ein Ethylen-Methylacrylat-Copolymer verwendet werden.

[0019] Höchste Flammwidrigkeiten werden mit besonders hohen Gehalten an polarem Comonomer erreicht.

[0020] Als gegebenenfalls vorhandene weitere Comonomere kommen insbesondere Vinylester höherer Carbonsäuren

und auch längerkettige (Meth)acrylate in Frage, wobei zur Gewährleistung der gewünschten Flammwidrigkeit der Gehalt dieser Monomere im Polymer in der Regel umso höher liegen sollte, je mehr unpolare, organische Gruppen im Polymer enthalten sind. Des weiteren sei auch CO als Monomerbaustein genannt.

[0021] Allerdings ist bei der Auswahl der zusätzlichen Monomere die Glasstemperatur der somit erhältlichen Terpolymere zu beachten. Liegt diese bei Raumtemperatur oder oberhalb Raumtemperatur, sind damit gefertigte Mischungen bei den typischen Einsatztemperaturen in der Regel spröde und daher in der Verwendung problematisch. Es ist auch möglich sogenannte Acrylatkautschuke als Polymer a) einzusetzen.

[0022] Für die Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wird bei Gehalten von 85 Gew.-% Vinylacetat in der Regel eine sinnvolle Obergrenze der Glasstemperatur von 15°C erreicht.

[0023] Die Flexibilität von Formkörpern aus den erfindungsgemäßen Mischungen kann natürlich noch durch Zusatz von weiter unten genannten weichmachenden Zuschlagstoffen beeinflusst werden.

[0024] Als expandierbarer Graphit b) können vorteilhaft sogenannte Blähgraphite verwendet werden, die durch Sulfatisierung oder Nitrierung von Graphit entstehen. Diese Blähgraphite sind dem Fachmann bekannt und können zur Erzielung von Flammwidrigkeit bei Dichtungsmassen, Beschichtungen und allgemein bei Thermoplasten eingesetzt werden. Typisch ist z. B. ein Einsatz bei Polyurethanen (s. Broschüre Kurzliefersprogramm Flammenschutzmittel, Brandschutzartikel der Fa. Nordmann und Rassmann vom Januar 2000).

[0025] Blähgraphite sind schichtförmige Graphite, die mit Schwefelsäure oder Salpetersäure oder allgemein starken Säuren unter oxidierenden Bedingungen umgesetzt werden. Im Schichtgitter des Graphits entstehen wasserlösliche Salze. Typisch ist die Umsetzung mit Schwefelsäure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Diese Reaktionsprodukte werden dann meist noch mit Wasser säurefrei gewaschen, wobei die Menge verbleibende Säure unter 1 mg/g als KOH gemessen sein sollte. Neutrale Blähgraphite werden durch eine zusätzliche Neutralisierung (z. B. mit Natronlauge oder Ammoniak) erhalten, wobei auch dieses Material noch einmal gewaschen wird, um anhaftendes Neutralisierungsmittel zu entfernen. Neutrale Typen weisen pH-Werte von mindestens 6 auf.

[0026] Die vorteilhafte Anwendung von Blähgraphit zum Brandschutz beruht auf 1. der Expansionsfähigkeit bei Hitze einwirkung. Diese Expansion kann bis über 200 ml pro g betragen und erzeugt eine große Oberfläche. Durch Oxidation wird der unmittelbaren Umgebung rasch Sauerstoff entzogen und dadurch eine Feuerverlöschung erzielt. 2. Blähgraphit erzeugt bei der Oxidation keine Flamme und verlöscht bei Wegnahme der Flamme sofort wieder. Die Expansion im Brandfall verschließt 3. Fugen und Durchbrüche und verhindert dadurch die Brandweiterleitung. Dem Fachmann ist im Prinzip bekannt, nach welchen Kriterien Blähgraphite ausgewählt werden müssen, um die Expandierbarkeit und den Beginn der Expansion festzulegen. Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Teilchengröße und die Art des Intercalats, welches meist Schwefelsäure oder Salpetersäure oder seltener Essigsäure sein kann. In sauren Blähgraphiten sind somit noch Reste von Säuren zu finden, in alkalischen Blähgraphiten sind Reste von Basen, z. B. Natronlauge enthalten.

[0027] Die mineralischen Füllstoffe können im Prinzip frei ausgewählt werden, wobei energiezehrende Füllstoffe wie Aluminiumhydroxide, Magnesiumhydroxide oder Calciumcarbonat zusätzliche Beiträge zur Flammwidrigkeit liefern. Es können jedoch auch Talkum, Kieselsäuren, Silikate, Carbonate und Sulfate verwendet werden. Selbstverständlich können Mischungen der genannten Füllstoffe eingesetzt werden.

[0028] Typische Additive sind Verarbeitungshilfsmittel, wie Stearinsäure, Wachse, Gleitwachse, Öle, und Trennmittel oder auch flammwidrige Zuschlagstoffe eingesetzt werden wie Phosphorsäureester, Ammoniumpolyphosphate, Antimonbromid usw., wobei halogenhaltige Flammenschutzmittel weniger bevorzugt sind. Aus Gründen der Wasserfestigkeit sind wasserlösliche Zuschlagstoffe weniger bevorzugt.

[0029] Bei der Verwendung von nicht neutralisierten Blähgraphiten zusammen mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren kann es zu einer teilweisen Hydrolyse unter Bildung von Essigsäure kommen. Um die Freisetzung von Essigsäure zu vermeiden, können vorteilhaft basische Oxide und Carbonate oder andere Säurefänger zugesetzt werden.

[0030] Weiterhin kommen als Additive auch unpolare, im wesentlichen gesättigte Elastomere wie EPM, EPDM, Butylkautschuk, hydrierte oder teilhydrierte SBR-Kautschuke in Frage, jedoch vorteilhaft bis höchstens der Hälfte der Menge an a).

[0031] Ein Vorteil der Mischungen ist, dass sie eine relativ weite Variation der Mengen an Blähgraphit und besonders von anderen mineralischen Füllstoffen, die bei Einwirkung von Feuer energiezehrend wirken, erlauben. Auf diese Weise können auch besonders hohe Mengen an den Bestandteilen b) und c) erzielt werden. So sind im Gegensatz zum Stand der Technik überraschend die Komponente b) in einer Menge im Bereich von 50 bis 200 Gewichtsteilen und die Komponente c) in einer Menge im Bereich von 50 bis 500 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile a) einsetzbar, ohne die guten Eigenschaften, insbesondere mechanische und Verarbeitungseigenschaften zu opfern. Somit lassen sich hohe Anforderungen an das Brandverhalten realisieren. Zusätzlich können die Rohstoffkosten einer solchen Mischung günstig beeinflusst werden, da mineralische Füllstoffe meist relativ billig sind.

[0032] Die verwendeten Polymere a) haben zusätzlich wahrscheinlich die Funktion eines effektiven Binders, welcher es erlaubt, große Mengen an Füllstoff einschließlich Blähgraphit zu einer verarbeitungsfähigen Mischung zu compundieren.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen, indem man die einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge in einem herkömmlichen Mischaggregat, wie einem Innenmischer, einer Walze, einer Schnecke oder einem Kneterrührer mischt. Es kann vorteilhaft sein, während des Mischvorganges zu kühlen, um zu verhindern, dass die Mischung zu heiß wird. Die erfindungsgemäßen Polymeren a) erlauben die Herstellung einer Mischung ohne die Anwendung zu großer Scherkräfte, die die Struktur des Blähgraphits nachteilig beeinflussen könnten.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Mischung zur Herstellung von Formkörpern aller Art, wie Folien oder Platten verschiedener Dicke, oder Profile unterschiedlicher Geometrie, sowie als Material zur Verfüllung von Bauwerksfugen und Kabeldurchbrüchen, Hohlräumen, Löchern, Übergängen und Verbindungen von Gebäudewänden oder Herstellung von brandschutztechnischen Bauteilen wie Verkleidungen.

[0035] Vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Mischung ist es, dass sich die Formkörper über kontinuierliche Verfah-

ren herstellen lassen, da die Mischungen bei den Verarbeitungsverfahren über ein ausreichend breites Verarbeitungsfenster verfügen. Das bedeutet, dass insbesondere ein vorzeitiges Aufschäumen während der Formgebung vermieden werden kann. Die Extrusion, gegebenenfalls die Multischichtextrusion und das Kalandrieren sind bevorzugte Verarbeitungsverfahren. Die erwähnten Formkörper sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung. Zur Herstellung der Formkörper kann es notwendig sein, die erfindungsgemäßen Mischungen zu vulkanisieren. Dies geschieht auf dem Fachmann bekannte Art und Weise und wird z. B. in "Vulkanisation & Vulkanisationshilfsmittel (W. Hofmann, Leverkusen 1965, S. 85ff, 225ff) beschrieben. Das Vulkanisationssystem muss entsprechend der Art des Polymeren a) ausgewählt werden. Im Falle von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren ist die Peroxidvulkanisation oder allgemein die Vulkanisation mit Radikalbildnern auszuwählen. Dazu wäre auch die Strahlenvernetzung zu zählen. Im Falle von Ethylen-Methylacrylat-Copolymeren kann für die Ausarbeitung einer Vulkanisation sonst üblichen Empfehlungen gefolgt werden. Falls a) doppelbindungshaltige Polymere enthält, kann auch die Schwefelvulkanisation eingesetzt werden.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, intumeszierende Mischungen enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung.

[0037] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

#### Beispiele

##### Verwendete Einsatzstoffe

1. Levapren® 700 HV: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 70 Gew.-% Vinylacetat der Bayer AG, als Granulat mit Kieselsäure gepudert, Mooney ML 1+4, 100°C 27 ME, MFI nach DIN 53 735 (190°C, 2,16 kp) von ca. 2,5 g/10 min.
2. Levapren® 800 HV: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 80 Gew.-% Vinylacetat der Bayer AG, als Granulat mit Kieselsäure gepudert, Mooney ML 1+4, 100°C 26 ME, MFI nach DIN 53 735 (190°C, 2,16 kp) von ca. 3,0 g/10 min.
3. GRAFguard 160-50 N, Blähgraphit der Fa. Ucar, pH 3, Intumeszenz ab 160°C (onset Temperatur), Gehalt an Schwefelsäure als Intercalat 22%.
4. Neutralisierter Blähgraphit 8099-Lte der Fa. Linetta, pH 6-7 mit folgender Teilchengrößenverteilung: über 0,50 mm 5%, über 0,30 mm 20-30%, über 0,25 mm 40-50%, über 0,18 mm 15-25%, unter 0,18 mm 5%.
5. Apyral® B 120: Aluminiumhydroxid der Fa. Vereinigte Aluminiumwerke.
6. Buna® EP G 6170: EPDM Kautschuk der Fa. Bayer AG mit einem Ethylengehalt von ca. 70%, einem ENB-Gehalt von ca. 1,5% und einem Mooneywert von ML 1+4, 125°C von 60 ME.
7. Enerthene® 1849-1: Weichmacher auf Mineralölbasis der Fa. BP, aliphatisch.
8. Disflamol® DPK: Weichmacher der Fa. Bayer AG auf Basis Diphenylkresylphosphat.
9. Maglite D: Magnesiumoxid der Fa. C. P. Hall Company.
10. Atomite: CaCO<sub>3</sub> der Fa. Thompson; Weinman & Co.
11. Rhenosorb®: CaO der Fa. Rheinchemie.

##### Beispiel 1a-e

[0038] Die Mischungen wurden wie folgt hergestellt:

[0039] Die Einsatzmengen der Mischungskomponenten wurden auf eine Gesamtmenge von 200 bis 300 g ausgelegt.

[0040] Die Mischung wurde auf einer Laborwalze bei ca. 20°C gemischt, indem das Polymer vorlegt und zunächst wenigen Walzendurchgängen unterzogen wurde, dann wurden nacheinander die Stearinsäure, Blähgraphit und Apyral zugegeben und die Mischung nach einer Gesamtmischdauer von 15 min. von der Walze genommen.

[0041] Aus den Mischungen wurden Probenkörper gepresst wie angegeben, wobei zwei unterschiedliche Pressbedingungen gewählt wurden.

# DE 100 24 421 A 1

Tabelle 1

Serie 1 unter Verwendung von Levapren 700 HV, Mengenangaben in phr (Teile pro 100 Teile Polymer)

Bespiel Nr.	1 a	1 b	1 c	1 d	1 d
Levapren 700 HV	100	100	100	100	100
Grafguard 160-50 N	100	100	100	100	100
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Apyral B 120	-	50	100	200	400
Walzen- temperatur 20°C 15 min				krümelig auf der Walze je- doch noch verarbeitbar	keine Mischung erhalten
Pressen bei	75°C 30 min	80°C 30 min	80°C 30 min	80°C 30 min	80°C 30 min
Flammtest: Bestimmung des Intumeszenzverhaltens mittels einer Beflammung durch einen Gasbrenner (Soudal-Camping Gas, Probenabstand zum Brandrohr 10 cm, Beflammdauer 1 min, Maße der Musterstücke ca. 100 x 100 x 2 mm)					
	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; starkes Aufblähen der Oberfläche</li> <li>&gt; Nachbrennen der Gase</li> <li>&gt; deutlicher Wärmedurchgang</li> <li>&gt; Beulen auf der Rückseite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; gleichmäßige, geringe Intumszenz mit Blasenbildung</li> <li>&gt; bricht nach ca. 40 s in der Mitte auf</li> <li>&gt; kein Nachbrennen</li> <li>&gt; starke Beulen auf der Rückseite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; gleichmäßige geringe Intumszenz</li> <li>&gt; kaum Beulen auf der Rückseite sonst wie Beispiel 1 b</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; sehr gleichmäßige aber geringe Intumeszenz</li> <li>&gt; kleine Blasen auf der Rückseite</li> </ul>	
Pressen bei		100°C 30 min	100°C 30 min	100°C 30 min	
Flammtest wie oben		<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; kaum Intumeszenz, Oberfläche platzt auf</li> <li>&gt; Rückseite sehr blasig</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; leichte Intumeszenz</li> <li>&gt; Rückseite blasig</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; kaum Intumeszenz</li> <li>&gt; kaum Wärmedurchleitung</li> <li>&gt; Rückseite keine Blasen</li> <li>&gt; Formstabil</li> </ul>	

[0042] Bei der Herstellung der Mischungen wurde ein deutlicher Essigsäuregeruch wahrgenommen. Die Probenkörper waren flexibel und konnten ohne Bruch gebogen werden.

## Bewertung der Ergebnisse

[0043] Erwünscht ist eine möglichst gleichmäßige Intumeszenz und eine möglichst geringe Zerstörung der Proben. Die Mischungen 1a bis 1b zeigen, dass Mischungen aus Levapren und Blähgraphit zusätzlich mit einem flammwidrigen Füllstoff wie Apyral hoch gefüllt werden können. Es werden gut verarbeitbare Mischungen erhalten, die im Flammtest eine gleichmäßige Intumeszenz zeigen. Besonders gut sind hier die Mischungen 1c und 1d. Die Bildung von Basen zw. Beulen im Flammtest ist abhängig von den Pressbedingungen. In Mischung 1d ist mit 400 phr offensichtlich die vorteilhaft zu verwendende Menge Apyral überschritten. Um einen Wärmedurchgang zu vermeiden, ist es offenbar vorteilhaft, Apyral einzusetzen, wobei die Menge bevorzugt 50 phr oder mehr sein sollte.

# DE 100 24 421 A 1

## Beispiel 2a-e (Vergleich)

[0044] Die Mischungen wurden wie bei Beispiel 1 hergestellt jedoch die Temperatur bei Mischungsherstellung auf 50°C gestellt.

- 5 [0045] Es stellte sich heraus, dass nur Mischungen mit bis 70 phr Blähgraphit herstellbar waren. Die erhaltenen Probenkörper hatten eine sehr unregelmäßige Oberfläche. Diese konnte teilweise verbessert werden, wenn bei höherer Temperatur (100°C) und länger (30 min) gepresst wurde.

Tabelle 2

Serie 2 unter Verwendung von EPDM

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Beispiel Nr.	2 a	2 b	2 c	2 d	2 e
Buna EP G 6170	100	100	100	100	100
Grafguard 160-50 N	70	70	70	70	70
Enerthene 1849-1	5	5	5	5	5
Apyral B 120	-	50	100	200	400
Walzen- temperatur 50°C 15 min	krümelig auf der Walze, die Probenkörper wiesen eine sehr unregelmäßige Oberfläche auf				keine Mischung erhalten
Pressen	80°C 15 min	80°C 15 min	80°C 15 min	80°C 15 min	80°C 15 min
Flammtest: Bestimmung des Intumeszenzverhaltens mittels einer Beflammung durch einen Gasbrenner (Soudal-Camping Gas, Probenabstand zum Brandrohr 10 cm, Beflammdauer 1 min, Maße der Musterstücke ca. 100 x 100 x 2 mm)					
	> sehr gute Intumeszenz, deutliche Blähgraphit-Würstchen > kein Nachbrennen der Gase > kaum Wärmedurchleitung > keine Blasen auf der Rückseite	>geringe Intumeszenz mit Blasenbildung > kaum Wärmedurchleitung > keine Blasen auf der Rückseite	> starke Verformung, wird weich >deutliche Intumeszenz >raucht lange nach	>deutliche Intumeszenz >kaum Verformung >raucht lange nach >Nachglühen der Intumeszenzschicht	
Pressen		100°C 30 min	100°C 30 min	100°C 30 min	
Flammtest		>kaum Intumeszenz, Oberfläche platzt auf >Rückseite sehr blasig	>leichte Intumeszenz >Rückseite sehr blasig	>kaum Intumeszenz >kaum Wärmedurchleitung >Rückseite keine Blasen >Formstabil	

- 65 [0046] Es konnten nur Mischungen bis 70 phr Blähgraphit hergestellt werden. Es musste wie in der Tabelle angegeben Enerthene 1849-1, ein Mineralöl zugesetzt werden.

[0047] Weiterhin wurde versucht, mit Disflamol DPK (Diphenylkresylphosphat) ein flammwidriges Verarbeitungshilfsmittel einzusetzen. Es stellte sich heraus, dass dieses Hilfsmittel nicht mit dem Compound verträglich war und sogar die Einarbeitung des Blähgraphits erschwerte. Die hochgefüllten EPDM-Compounds rauchten nach, was für die erfin-

dungsgemäße Anwendung von Nachteil ist. Bewertung der Ergebnisse:

[0048] Verarbeitbare Mischungen können mit EPDM nur mit Blähgraphitmengen unter 70 phr erhalten werden. Akzeptable Formkörper konnten nur bei längerem Pressen erhalten werden, wobei dann jedoch Blasenbildung im Flammtest beobachtet wurde. Die Mischungsherstellung war durch eine schlechte Füllstoff/Blähgraphitaufnahme außerordentlich schwierig. Im Gegensatz zu der Mischungsserie 1 wird es voraussichtlich schwierig sein, Mischungen aus der Serie 2 in die vom Anwender gewünschten vielfältigen Formen zu bringen.

[0049] Die Zusätze von Apyral verschlechterten überraschenderweise eher das Brandverhalten, weil Nachglühen beobachtet wurde.

#### Beispiel 3a-m

[0050] Die Mischungen wurden wie in Beispiel 1 hergestellt. Die Einsatzstoffe wurden in der Reihenfolge wie in der Tabelle angegeben auf der Walze eingemischt.

Tabelle 3

Unter Verwendung von Levapren 700 HV unter Zusatz von Säurefängern

Beispiel Nr.	3 a	3 b	3 c	3 d	3 e	3 f	3 g	3 h	3 i	3 k	3 l	3 m
Levapren 700 HV	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Grafguard 160-50 N	100	100	100	100	100						50	
Blähgraphit neutral						100	100	100	100	100		50
Apyral B 120		50					100				100	100
Maglite D MgO			5					5				
Atomite CaCO <sub>3</sub>			5						5			
Rhenosorb CaO				5						5	5	5
Walzentemperatur 20°C												
15 min												
Pressen												
75°C 15 min												

[0051] Bei der Herstellung der Mischungen wurde kein Essigsäuregeruch wahrgenommen. Die Proben aus den Beispielen 3a bis 3m wurden in Anlehnung an UL 94V-0 (Underwriter Laboratories, s. Fig. 1) geprüft. Die Beflammung der Proben erfolgte im Winkel von 20° bei einer Beflammungszeit von 10 s, einer Flammenhöhe von 20 mm bei ca. 950°C. Nach Verlöschen folgte eine erneute Beflammung von 10 s und einer Taktzeit von 5 s.



**Tabelle 4**

Durchführung : Flammenhöhe 20 mm ; ca. 950 °C - Beflammung jeweils 10 s - nach Verlöschen erneute Beflammung Taktzeiten 5 s													
Proben	3a	3b	3b-1	3c	3d	3e	3f	3g	3h	3i	3k	3l	3m
Brenndauer nach der 1. Beflammung	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s	< 10 s
weitere Beflammungen bis zur Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung	2 - keine Zündung
Glühdauer nach der 2. Beflammung	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s
Gesamtbrenndauer	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s	< 30 s
Erweichung / Abtropfen	keine	leichte Erweichung	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Zerstörte Probenlänge n. Verlöschen (Kegelmaß)	2,5 x 2,2 cm	2,5 x 2,3 cm	2,7 x 1,8 cm	3,5 x 2,0 cm	2,4 x 1,9 cm	2,0 x 1,2 cm	3,0 x 2,4 cm	2,3 x 1,8 cm	4,0 x 1,7 cm	3,7 x 1,7 cm	3,5 x 1,5 cm	2,0 x 1,5 cm	1,5 x 1,3 cm
Weiterbrand d. abgetropften Materials	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Probe 3b-1 wurde bei 80 °C gepresst statt bei 75 °C													

[0052] Die Ergebnisse dieser Prüfung zeigen, dass eine ausgezeichnete Flammwidrigkeit erzielt werden kann. Außerdem wird eine ausreichende Intumeszenz gefunden, um im Brandfall die nötige Abdichtung zu schaffen. Eine zusätzli-

che Ausrüstung mit flammwidrigen Bestandteile, wie Phosphatester oder Antimonverbindungen usw. ist nicht erforderlich. Die Mischungen sind halogenfrei.

[0053] Es zeigte sich außerdem mit den Beispielen 3l und 3m, dass ein außergewöhnlich hoher Füllgrad mit Apyral als einem typischen Vertreter eines mineralischen Füllstoffs möglich ist. Dies erhöht noch die Flammwidrigkeit, nachgewiesen durch eine außerordentlich geringe Materialzerstörung.

[0054] Ein Essigsäuregeruch wie bei Beispiel 1, der durch eine Teilhydrolyse des Levapren erklärt werden kann, kann vermieden werden durch Zusatz eines mineralischen, basischen Säurefängers oder aber durch den Einsatz von neutralem Blähgraphit.

#### Tabelle 5

#### Versuche mit Levapren 800 HV

[0055] Vorversuche wurden mit

a) Levapren 800 HV: 100 Tle  
Blähgraphit, neutralisiert: 100 Tle  
Stearinsäure: 2,5 Tle

und

b) Levapren 700 HV: 100 Tle  
Blähgraphit, neutralisiert: 100 Tle  
Stearinsäure: 2,5 Tle

durchgeführt. Die Walztemperatur lag bei 20°C, die Presstemperaturen lagen bei 70, 75, 80, 100 und 150°C. Die Verarbeitbarkeit der Compounds war gut.

[0056] Levapren 800 HV kann für intumeszierende Mischungen ebenso wie Levapren 700 HV eingesetzt werden. Die Beschaffenheit der Platten/Prüfkörper war mit Levapren 700 HV jedoch homogener.

[0057] Generell wurde festgestellt, dass alle EVA-Compounds besser verarbeitbar als die entsprechenden EPDM-Compounds waren.

#### Patentansprüche

1. Mischungen enthaltend,
  - a) ein Polymer herstellbar aus Ethylen, Vinylacetat und gegebenenfalls weiteren Monomeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 40 bis 85 Gew.-%,
  - b) mindestens einen expandierbaren Graphit, welcher sauer oder neutralisiert sein kann,
  - c) mindestens einen mineralischen Füllstoff,
  - d) gegebenenfalls weitere Additive.
2. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b) in einer Menge im Bereich von 50 bis 200 Gewichtsteilen und Komponente c) in einer Menge im Bereich von 50 bis 500 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile a) eingesetzt wird.
3. Mischung gemäss Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer a) einen Vinylacetatgehalt im Bereich von 60 bis 80 Gew.-% besitzt.
4. Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als mineralischen Füllstoff c) ein anorganische Hydroxid oder Oxid oder eine Mischung aus diesen eingesetzt wird.
5. Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als expandierbarer Graphit eine Mischung aus einem oder mehreren saueren oder neutralisierten expandierbaren Graphiten eingesetzt wird.
6. Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Additive Verarbeitungshilfsmittel in Mengen kleiner oder gleich 10 phr bezogen auf Polymer eingesetzt werden.
7. Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere flammwidrigmachende Zuschlagstoffe in Mengen kleiner oder gleich 100 phr bezogen auf Polymer eingesetzt werden.
8. Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer a) teilweise oder ganz durch ein Polymer herstellbar aus Ethylen, Methylacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren ersetzt wird.
9. Mischung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer herstellbar aus Ethylen, Methylacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren einen Methylacrylatgehalt im Bereich von 40 bis 85 Gew.-% besitzt.
10. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten in einem Mischorgan mischt.
11. Verwendung einer Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zu Herstellung von Formkörpern aller Art, als Material zur Verfügung von Bauwerksfugen und Kabeldurchbrüchen, Hohlräumen, Löchern, Übergängen und Verbindungen von Gebäudewänden oder Herstellung von brandschutztechnischen Bauteilen wie Verkleidungen.
12. Flammwidrige intumeszierende Mischungen enthaltend eine Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

13. Formkörper enthaltend eine Mischung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**Brennbarkeitsprüfung in Anlehnung an UL 94V-0**

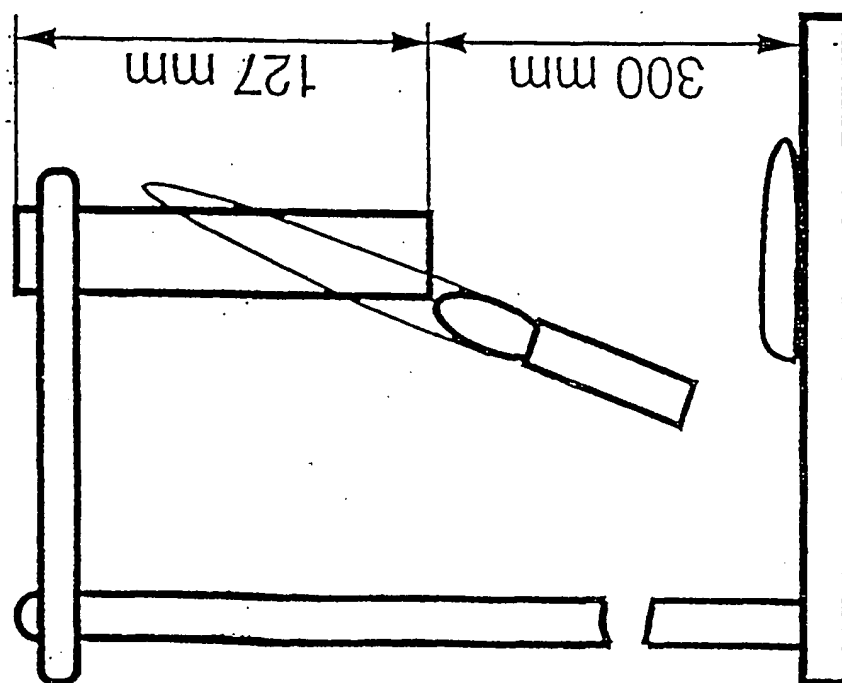


FIG. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**